

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/ES05/000141

International filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: ES
Number: P200400745
Filing date: 22 March 2004 (22.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 June 2005 (07.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, TURISMO
Y COMERCIO



Oficina Española
de Patentes y Marcas

PCT/ES 2005/000141

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE DE INVENCION número P 200400745, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 2004-03-22.

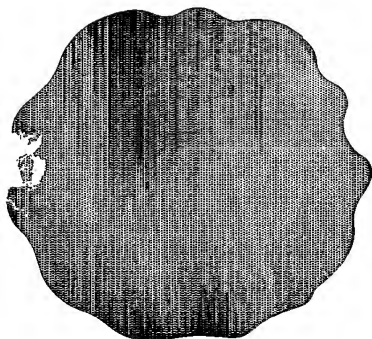
INDICACIÓN DE PRIORIDAD: El código del país con el número de su solicitud de prioridad, que ha de utilizarse para la presentación de solicitudes en otros países en virtud del Convenio de París, es: ES200400745.

Madrid, 19 de Mayo de 2005

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica

P.D.

ANA Mª REDONDO MÍNGUEZ





MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA

Oficina Española
de Patentes y Marcas

INSTANCIA DE SOLICITUD

NUMERO DE SOLICITUD

200400745

FECHA Y HORA DE PRESENTACIÓN EN LA O.E.P.M.

FECHA Y HORA PRESENTACIÓN EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M.

(4) LUGAR DE PRESENTACIÓN: CÓDIGO

(1) MODALIDAD:

☒ PATENTE DE INVENCION

☐ MODELO DE UTILIDAD

(2) TIPO DE SOLICITUD:

☐ ADICIÓN A LA PATENTE

☐ SOLICITUD DIVISIONAL

☐ CAMBIO DE MODALIDAD

☐ TRANSFORMACIÓN SOLICITUD PATENTE EUROPEA

☐ PCT: ENTRADA FASE NACIONAL

(3) EXP. PRINCIPAL O DE ORIGEN:

MODALIDAD

Nº SOLICITUD

FECHA SOLICITUD

Correo
Hb

(5) SOLICITANTE (S): APELLIDOS O DENOMINACIÓN SOCIAL

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

NOMBRE

NACIONALIDAD

CÓDIGO PAÍS

DNI/CIF

CNAE

PYME

(6) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE:

DOMICILIO C/ VALPARAÍSO, 5 1ª PLANTA

LOCALIDAD SEVILLA

PROVINCIA SEVILLA

PAÍS RESIDENCIA

NACIONALIDAD

TELÉFONO 954-488118

FAX 954-488117

CORREO ELECTRÓNICO viceinves@us.es

CÓDIGO POSTAL 41013

CÓDIGO PAÍS ES

CÓDIGO PAÍS ES

(7) INVENTOR (ES):

APELLIDOS

NOMBRE

NACIONALIDAD

CÓDIGO

BARRERO RIPOLL
GONZÁLEZ LOSCERTALES
MÁRQUEZ SÁNCHEZ

ANTONIO
IGNACIO
MANUEL

ESPAÑOLA
ESPAÑOLA
VENEZOLANA

PAÍS
ES
ES
VE

(8)

☐ EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR

☒ EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O ÚNICO INVENTOR

(9) MODO DE OBTENCIÓN DEL DERECHO:

☒ INVENC. LABORAL

☐ CONTRATO

☐ SUCESIÓN

(10) TÍTULO DE LA INVENCION:

PROCEDIMIENTO PARA GENERAR NANOTUBOS Y NANOFIBRAS COMPUESTAS A PARTIR DE CHORROS COAXIALES

(11) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIA BIOLÓGICA:

☐ SI

☒ NO

(12) EXPOSICIONES OFICIALES: LUGAR

(13) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:

PAÍS DE ORIGEN

CÓDIGO
PAÍS

NÚMERO

FECHA

FECHA

(14) EL SOLICITANTE SE ACOGE AL APLAZAMIENTO DE PAGO DE TASAS PREVISTO EN EL ART. 162. LEY 11/86 DE PATENTES

(15) AGENTE /REPRESENTANTE: NOMBRE Y DIRECCIÓN POSTAL COMPLETA. (SI AGENTE P.I., NOMBRE Y CÓDIGO) (RELLÉNESE, ÚNICAMENTE POR PROFESIONALES)

(16) RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN:

☐ DESCRIPCIÓN Nº DE PÁGINAS:

☐ Nº DE REIVINDICACIONES:

☐ DIBUJOS. Nº DE PÁGINAS:

☐ LISTA DE SECUENCIAS Nº DE PÁGINAS:

☐ RESUMEN

☐ DOCUMENTO DE PRIORIDAD

☐ TRADUCCIÓN DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD

☐ DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN

☐ JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASA DE SOLICITUD

☐ HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

☐ PRUEBAS DE LOS DIBUJOS

☐ CUESTIONARIO DE PROSPECCIÓN

☐ OTROS:

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

Fdo.: D. Antonio Ramos Vicente
Viceinves (VER COMUNICACIÓN)

FIRMA DEL FUNCIONARIO

NOTIFICACIÓN SOBRE LA TASA DE CONCESIÓN:

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 2245/1986.

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

informacion@oepm.es

www.oepm.es

C/ PANAMÁ, 1 • 28071 MADRID

NO CUMPLIMENTAR LOS RECUADROS ENMARCADOS EN ROJO



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Oficina Española
de Patentes y Marcas

NÚMERO DE SOLICITUD

P200400745

FECHA DE PRESENTACIÓN

RESUMEN Y GRÁFICO

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

La invención descrita en este documento permite fabricar nanotubos a partir de chorros coaxiales de líquidos inmiscibles o pobremente miscibles. El objetivo es producir fibras huecas (nanotubos) o fibras compuestas con diámetros comprendidos en un rango de unas pocas micras hasta unas decenas de nanómetros, y con paredes, en el caso de nanotubos, cuyo espesor mide desde unas centenas de nanómetros hasta unos pocos nanómetros. En este procedimiento de formación de nanotubos se recurre a la generación de nano-chorros coaxiales de dos líquidos mediante técnicas electro-hidro-dinámicas. Si mediante condiciones de excitación adecuadas (térmica, de evaporación, química, física, óptica) se lograra que el fluido que fluye por el exterior del nanochorro coaxial solidifique antes de que el chorro rompa mientras que el que fluye por el interior del nano-chorro coaxial permanece en fase líquida se obtienen entonces fibras cilíndricas con estructura núcleo-cáscara, cuyo interior es el líquido que no solidifica, mientras que el exterior es una estructura cilíndrica sólida (o suficientemente sólida) que permite mantener la forma fibrilar del micro- o nano-chorro. El líquido puede escapar de forma natural del interior de la fibra al recogerse éstas en un colector, generando así nanofibras huecas o nanotubos. Una de las ventajas de la invención, respecto a otras técnicas existentes para la fabricación de nanotubos, es que el uso de nano-moldes líquidos (el líquido interior hace las veces de molde) permite reducir, el número de operaciones y de procesos necesarios para la formación de nanotubos. Hay que indicar que en el caso de que el líquido interior también solidificase se obtendrían nano-fibras compuestas utilizando el mismo procedimiento.

GRÁFICO



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA

EJEMPLAR ORIGINAL



Oficina Española
de Patentes y Marcas

12

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

21 NÚMERO DE SOLICITUD
P200400 / 45

31 NÚMERO	DATOS DE PRIORIDAD 32 FECHA	33 PAÍS	22 FECHA DE PRESENTACIÓN
71 SOLICITANTE (S) UNIVERSIDAD DE SEVILLA UNIVERSIDAD DE MÁLAGA DOMICILIO C/ VALPARAÍSO, 5 1ª PLANTA			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
72 INVENTOR (ES) BARRERO RIPOLL, Antonio; GONZÁLEZ LOSCERTALES, Ignacio; MÁRQUEZ SÁNCHEZ, Manuel			
51 Int. Cl.		GRÁFICO (SÓLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)	
54 TÍTULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA GENERAR NANOTUBOS Y NANOFIBRAS COMPUESTAS A PARTIR DE CHORROS COAXIALES			
57 RESUMEN PROCEDIMIENTO PARA GENERAR NANOTUBOS Y NANOFIBRAS COMPUESTAS A PARTIR DE CHORROS COAXIALES. La invención descrita en este documento permite fabricar nanotubos a partir de chorros coaxiales de líquidos inmiscibles o pobremente miscibles. El objetivo es producir fibras huecas (nanotubos) o fibras compuestas con diámetros comprendidos en un rango de unas pocas micras hasta unas decenas de nanómetros, y con paredes, en el caso de nanotubos, cuyo espesor mide desde unas centenas de nanómetros hasta unos pocos nanómetros. En este procedimiento de formación de nanotubos se recurre a la generación de nano-chorros coaxiales de dos líquidos mediante técnicas electro-hidro-dinámicas. Si mediante condiciones de excitación adecuadas (térmica, de evaporación, química, física, óptica) se lograse que el fluido que fluye por el exterior del nanochorro coaxial solidifique antes de que el chorro rompa mientras que el que fluye por el interior del nano-chorro coaxial permanece en fase líquida se obtienen entonces fibras cilíndricas con estructura núcleo-cáscara, cuyo interior es el líquido que no solidifica, mientras que el exterior es una estructura cilíndrica sólida (o suficientemente sólida) que permite mantener la forma fibrilar del micro- o nano-chorro. El líquido puede escapar de forma natural del interior de la fibra al recogerse éstas en un colector, generando así nanofibras huecas o nanotubos. Una de las ventajas de la invención, respecto a otras técnicas existentes para la fabricación de nanotubos, es que el uso de de nano-moldes líquidos (el líquido interior hace las veces de molde) permite reducir, el número de operaciones y de procesos necesarios para la formación de nanotubos. Hay que indicar que en el caso de que el líquido interior también solidificase se obtendrían nano-fibras compuestas utilizando el mismo procedimiento.			

Título

Procedimiento para generar nanotubos y nanofibras compuestas a partir de chorros coaxiales

5

Objeto de la invención

La invención descrita en este documento permite fabricar nanotubos a partir de chorros coaxiales de líquidos inmiscibles o pobremente miscibles. El objetivo es producir fibras huecas (nanotubos) o fibras compuestas con diámetros comprendidos en un rango de unas pocas micras hasta unas decenas de nanómetros, y con paredes, en el caso de nanotubos, cuyo espesor mide desde unas centenas de nanómetros hasta unos pocos nanómetros. En este procedimiento de formación de nanotubos se recurre a la generación de nano-chorros coaxiales de dos líquidos mediante técnicas electro-hidro-dinámicas. Si mediante condiciones de excitación adecuadas (térmica, de evaporación, química, física, óptica) se lograra que el fluido que fluye por el exterior del nanochorro coaxial solidifique antes de que el chorro rompa mientras que el que fluye por el interior del nano-chorro coaxial permanece en fase líquida se obtienen entonces fibras cilíndricas con estructura núcleo-cáscara, cuyo interior es el líquido que no solidifica, mientras que el exterior es una estructura cilíndrica sólida (o suficientemente sólida) que permite mantener la forma fibrilar del micro- o nano-chorro. El líquido puede escapar de forma natural del interior de la fibra al recogerse éstas en un colector, generando así nanofibras huecas o nanotubos. Una de las ventajas de la invención, respecto a otras técnicas existentes para la fabricación de nanotubos, es que el uso de *nano-moldes líquidos* (el líquido interior hace las veces de molde) permite reducir, el número de operaciones y de procesos necesarios para la formación de nanotubos. Hay que indicar que en el caso de que el líquido interior también solidificase se obtendrían nano-fibras compuestas utilizando el mismo procedimiento.

Estado de la técnica

Desde el descubrimiento de los primeros nanotubos de carbono (*S. Iijima. Nature* 354, 56, 1996; *A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E.*

- Fischer, R. E. Smalley. Science, 273, 483, 1996.*), la generación de estructuras tubulares con diámetros submicrométricos y longitudes 100 veces el diámetro o mayores ha despertado el interés de científicos e ingenieros. Actualmente, estructuras cilíndricas tales como nanotubos, de otros materiales distintos del carbono, se han constituido en candidatos ideales para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas en campos tan diversos como: pantallas de emisores por campo y medios magnéticos (*N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk and T. S. Mayer. Adv. Mater. 15, 780, 2003*), biocatálisis y bioseparación (*D. T. Mitchell, S. B. Lee, L. Trofin, N. Li, T. K. Nevanen, H. Soderlund and C. R. Martin. J. Am. Chem. Soc, 124, 11864, 2002.*), administración controlada de medicamentos (*J. M. Schnur. Science, 262, 1669, 1993.*), adsorbentes (*Y. Zhang and A. Reller, Chem. Comm. 606. 2002*), e incluso convertidores de movimiento micro-fluídico en energía eléctrica (*J. Yang, F. Lu, L. W. Kostiuk, D. Y. Kwok. J. Micromech. Microeng., 13, 963, 2003.*).
- Hay una gran variedad de materiales empleados para construir esas estructuras tubulares. Por ejemplo, el grupo de Grenier (*M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H., Wendorff, A. Greiner. Adv. Mater. 12, 637, 2000.*) desarrolló su propio proceso, denominado TUFT, para generar nanotubos de materiales poliméricos, metálicos e incluso híbridos. La técnica consiste en generar, por medios electrodinámicos (electrospinning) nanofibras de cierto polímero denominado PLA (poly(L-lactide)), y utilizar estas nanofibras como nano-molde. Posteriormente, esas nanofibras se recubren del material deseado mediante deposición química de vapor (proceso comúnmente denominado Chemical Vapor Deposition o CVD). Una vez recubiertas, las fibras de PLA (nano-moldes) se degradan térmicamente y se extraen del interior, dejando únicamente la estructura tubular del material que se depositó por CVD. Li y sus colaboradores (*S. Ai et al. J. Am. Chem. Soc., 125, 11140, 2003.*) usaron la pared de los poros cilíndricos de una membrana como nano-moldes externos. En este caso, el flujo de un fluido con los precursores apropiados, en unas condiciones específicas, a través de dichos poros originaba cierta deposición de material, capa-a-capas, sobre las paredes de los poros. Llegado cierto punto, se eliminaba la membrana mediante una degradación apropiada, quedando sólo los nanotubos recrecidos en el interior de los poros cilíndricos. En general, existen referencias en la literatura a diferentes procesos para generar nanotubos de semiconductores, polímeros, metales y otros materiales (*S. M. Liu, L. M. Gan, W.*

D. Zhang, H. C. Zeng. *Chem. Mater.* **14**, 1391, 2002; H. Q. Cao, Y. Xu, J. M. Hong, H. B. Liu, G. Yin, B. L. Li, C. Y. Tie, Z. Xu. *Adv. Mater.* **13**, 1993, 2001; C. M. Zelenski, P. K. Dorhout. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 734, 1998; C. R. Martin. *Science*, **266**, 1961, 1994; V. M. Cepak, C. R. Martin. *Chem. Mater.*, **11**, 1363, 1999; C. R. Martin. *Chem. Mater.* **8**, 1738, 1996). Sin embargo, en todos ellos se hace uso de moldes sólidos para dar la forma a los nanotubos.

Por otro lado, también existen procesos para generar nanotubos en los que no se usan moldes. En estos procesos, la formación de la estructura tubular está dirigida por fuerzas exclusivamente químicas (self-assembly), pero presentan la desventaja de que la química es muy específica: el simple cambio de un precursor por otro, químicamente muy parecido, anula generalmente el proceso de formación de nanotubos (R.M. Wang, Y. J. Xing, J. Xu, D. P. Yu. *New J. Phys.*, **5**, 115, 2003; W. Chen. L. Q. Mai, Q. Xu, Q. Y. Zhu, J. F. Peng, published on web www.scipress.com/0-87849-926-1/145.htm, 2003; V. Ya. Prinz, A. V. Chekhovskiy, V. V. Preobrazhenskii, B. R. Semyagin, A. K. Gutakovskiy, *Nanotechnology*, **13**, 231-233, 2002; H. Matsui, C. Holtman, *Nano Lett.*, **2**, 887. 2002).

Incluso en los procedimientos en que se usan nano-moldes, es necesario que alguna fuerza dirija las moléculas que formarán el nanotubo hacia la pared del nano-molde y fuerce su ensamblaje. Es decir, todos los métodos se ven afectados por la componente química específica que causa el auto-ensamblado de las moléculas apropiadas sobre el nano-molde, lo que resta generalidad al proceso, aunque no tan dramáticamente como en los métodos exclusivamente químicos.

Además, los métodos basados en nano-moldes sólidos, sobre los que se ensamblarán las moléculas que formarán el nanotubo, necesitan de múltiples pasos para generar el nanotubo a partir de los materiales básicos: (1) formación del nano-molde sólido, (2) ensamblado de la estructura sobre el nano-molde, (3) degradación o descomposición del nano-molde, y (4) extracción del residuo del nano-molde. Estos 4 pasos suelen describirse en la literatura como sólo 3: o bien no se considera la formación del nano-molde, o bien los pasos (3) y (4) se consideran un único paso. En definitiva, en el mejor de los casos, los mejores procesos actualmente descritos en literatura constan de al menos 3 pasos.

Explicación detallada de la invención

La rotura de micro- y nano-chorros coaxiales de dos líquidos inmiscibles (o poco miscibles), generados mediante el empleo de fuerzas electro-hidro-dinámicas, ha sido recientemente explotada para producir cápsulas líquidas, con estructura núcleo-cáscara, de tamaños que van desde decenas de micras hasta pocos cientos de nanómetros (*I. G. Loscertales, R. Cortijo, A. Barrero, A.M. Gañán-Calvo. International PCT/ES02/00047; I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Márquez, A. M. Gañán-Calvo. Science, 295, 1695, 2002*). Cuando el fluido que forma la cáscara de la cápsula es susceptible de solidificar, el resultado que se obtiene son cápsulas sólidas con núcleo líquido. Algunos ejemplos se han aplicado a materiales alimenticios (*R. Bocanegra, I. G. Loscertales, A. Gaonkar, D. Pechack, M. Marquez, A. Barrero, J. Aerosol Sci. Abstracts of the European Aerosol Conference, 491, Madrid, 31 Aug.-5 Sep. 2003; I. G. Loscertales, R. Cortijo, A. Barrero, A.M. Gañán-Calvo, M. Marquez. Internacional Patent PCT/US02/02787*), foto-polímeros (*I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Márquez, A. M. Gañán-Calvo. Science, 295, 1695, 2002*), e incluso sustancias sol-gel (*G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I. G. Loscertales. J. Amer. Chem. Soc. 125, 1154, 2003*); en particular, en ese último caso, el líquido interior se extraía a través de los poros de la cáscara para formar esferas huecas submicrométricas.

Es posible, también, obtener estructuras con geometría cilíndrica si se evita la rotura del nano-chorro coaxial; esto es, si el tiempo de solidificación del líquido exterior es menor que el tiempo que el chorro tarda en romper. En efecto, el uso de fuerzas electro-hidro-dinámicas para producir un nano-chorro de un único líquido capaz de solidificar y formar así nano-fibras está siendo explotado extensivamente bajo el nombre genérico de electrospinning (*J. Doshi and D. H. Reneker, J. Electrostat. 35, 151, 1995; Fong, H. Chun, I. and Reneker D.H. Polymer 40, 4585-4592, 1999; Larsen, G., Wagner, J., Vu, D., Nguyen, C., Lotero, E. Chem. Mater. 10, 3756, 1998*). La diferencia sustancial del método aquí descrito con el "electrospinning" es que, en el primer caso, el nano-chorro está formado por dos líquidos que fluyen coaxialmente, y si el líquido exterior solidificase antes de que la inestabilidad capilar (responsable de su rotura) lo rompa en nano-gotas, se obtendría una nano-fibra compuesta, con un líquido en el interior y una estructura cilíndrica sólida en el exterior. Obviamente, si ambos materiales solidifican se

obtendría una nano-fibra compuesta. Sin embargo, si el líquido interior permanece en estado líquido, cuando esta nano-fibra compuesta se recoja sobre una superficie, el líquido escapará del interior de la estructura cilíndrica, pues no hay "cierre" que lo retenga, dejando por tanto un nano-tubo sólido. En tal caso, el líquido interior juega el papel de nano-molde *líquido*, en claro contraste con el estado del arte descrito en el apartado anterior. Además, tanto el nano-molde líquido como el ensamblado que produce la solidificación ocurren simultáneamente, también en marcado contraste con otras técnicas existentes, en las que el molde se fabrica de modo independiente. Finalmente, dado el carácter líquido del nano-molde, no es necesario degradarlo como en el caso de nano-moldes sólidos; más aún el nano-molde líquido es capaz de abandonar el interior de la estructura nano-tubular de forma natural, sin necesidad de procesos de extracción específicos. En el caso más desfavorable, un lavado con un disolvente apropiado permitiría eliminar los restos del líquido-molde del interior de los nanotubos.

La invención que se propone aquí se basa en la combinación de técnicas de polimerización y de auto-ensamblado (self-assembly), habitualmente empleadas para la generación de nano-fibras, con la formación de micro- o nano-chorros compuestos generados mediante el procedimiento y dispositivo recogidos en (I. G. Loscertales, R. Cortijo, A. Barrero, A.M. Gañán-Calvo. *International PCT/ES02/00047*; I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Márquez, A. M. Gañán-Calvo. *Science*, **295**, 1695, 2002). El objeto es la generación de micro- o nano-chorros coaxiales tales que el líquido que fluye por el exterior del micro- o nano-chorro pueda solidificar antes de que dicho micro- o nano-chorro se rompa. Los materiales habitualmente empleados en procesos de electrospinning y self-assembly para la formación de fibras o partículas, o cualesquiera otro con capacidad de solidificar, son candidatos adecuados para ser empleados como líquido exterior. Para la formación del líquido interior sólo se requiere que la solubilidad de éste con el líquido exterior sea lo suficientemente baja como para evitar que la estructura núcleo-cáscara del micro- o nano-chorro se pierda durante el proceso de solidificación del líquido exterior. Respecto al proceso de formación del micro o nano-chorro compuesto, cualquiera de los dos líquidos, el exterior o el interior, pueden actuar como conductor para la formación del micro/nanochorro (I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M.

Márquez, A. M. Gañán-Calvo. *Science*, **295**, 1695, 2002; J. M. López-Herrera, A. Barrero, A. Lopez, I. G. Loscertales, M. Marquez. *J. Aerosol Sci.* **34**, 235, 2003).

Ejemplo 1. Uso de formulación de tipo sol-gel, con precursores de silicio, para generar nanotubos en un solo paso. El líquido interior es aceite de oliva.

En este ejemplo el líquido que solidifica consiste en una formulación tipo sol-gel de TEOS, que al solidificar (gelar) genera óxido de silicio (SiO_2). El líquido interior que actúa como molde es, en este ejemplo, aceite de oliva comercial, adquirido en un comercio. Ambos líquidos son inyectados a caudal constante mediante sendas bombas de jeringa. El rango de los caudales de cada líquido puede variar entre 0.1 y 10000 microlitros/hora para el líquido exterior y entre 0.1 y 10000 para el interior. El dispositivo para la generación del micro/nanochorro, que se esquematiza en la Fig. 1 es el descrito en (I. G. Loscertales, R. Cortijo, A. Barrero, A.M. Gañán-Calvo. *International PCT/ES02/00047*) y como se describe allí, si se establece una diferencia de potencial entre los capilares concéntricos y la placa colectora, se forma un menisco cónico compuesto (cono de Taylor compuesto) anclado en los capilares, con un menisco en el interior del otro. De cada uno de los vértices emana un micro- o nano-chorro que al fluir coaxialmente da lugar a un chorro coaxial, compuesto, de estructura núcleo-corteza. La configuración resulta ser estacionaria para un rango apropiado de caudales y diferencias de potencial. En esta configuración, la formulación sol-gel fluye por el exterior, mientras que el aceite de oliva fluye por el interior de ese micro- o nano-chorro compuesto.

La formulación sol-gel se ha envejecido apropiadamente para que el exterior del micro- o nano-chorro solidifique antes de que éste rompa en gotas. La rotura en este caso produce porciones cilíndricas de longitud típicamente mayor de 10 veces el diámetro, preferiblemente mayor de 100 veces el diámetro, denominadas fibras compuestas, que se recogen directamente sobre el colector. Estas fibras cilíndricas compuestas exhiben una estructura núcleo-corteza, de forma que la cáscara o corteza está hecha de SiO_2 mientras que el núcleo contiene aceite de oliva. Dado que el núcleo de esas fibras cilíndricas es líquido (aceite de oliva), éste puede escapar del interior de la fibra, aunque parte puede quedar atrapado en el interior. Un simple lavado con hexano u otro disolvente, o bien exposición de las fibras a un vacío moderado, permite eliminar los restos de aceite, quedando por

tanto fibras huecas (nanotubos) de SiO_2 , con diámetros submicrométricos, y espesores de pared menores de 100 nm.

Resultados de este experimento, obtenidos mediante espectroscopia electrónica de barrido, se muestran en la Fig. 2. En la Fig. 2 (A) se muestra el aspecto de las fibras recién recogidas en el colector. En la Fig. 2 (B) se muestra el detalle de algunas de ellas que se han roto para exponer el interior hueco de las mismas. En este caso no se ha seguido ningún procedimiento explícito para evacuar el aceite del interior de las fibras. Tan solo la exposición al vacío, necesaria para metalizar la superficie de las fibras para poder visualizarlas en el microscopio electrónico. Los diámetros de los nanotubos están próximos a los 500 nm, mientras que el espesor es algo menor de 75 nm. En este caso el pre-envejecimiento de la formulación sol-gel fue tal que resultó en un tiempo de solidificación comparable al de rotura del chorro. Esto puede observarse en el diámetro variable de algunas de las fibras (aspecto de salchichón) como consecuencia de las inestabilidades varicosas responsables de la rotura final del chorro si antes no solidificase la formulación sol-gel.

Ejemplo 2. Uso de formulación de tipo sol-gel, con precursores de silicio, para generar nanotubos en un solo paso. El líquido interior es glicerina.

En este ejemplo el líquido que solidifica consiste en una formulación tipo sol-gel de TEOS enteramente similar a la del ejemplo anterior. El líquido interior que actúa como molde es, en este ejemplo, glicerina comercial, sin tratamiento alguno y que por ser un líquido mucho más viscoso que el aceite usado en el ejemplo anterior, el chorro será mucho más estable; esto es, su tiempo de rotura será mucho mayor que en el caso anterior. Los caudales de inyección de ambos líquidos están en el mismo rango que los del apartado anterior y el montaje experimental es enteramente análogo. El nano-chorro coaxial que fluye del vértice del menisco electrificado está formado por un núcleo interior (glicerina) y la formulación sol-gel que constituye la cáscara exterior líquida.

Los resultados de este experimento han sido analizados mediante espectroscopia electrónica de barrido, algunas de cuyas fotografías se muestran en la Fig. 3. En la Fig. 3 (A) se muestra el aspecto de las fibras que se han cortado transversalmente

para exponer su estructura tubular, una vez recogidas en la placa colectora. En la Fig. 3 (B) se muestra el detalle de una de ellas, de diámetro de unos 400 nm y espesor de pared de unos 60 nm. Nótese que las fibras son completamente cilíndricas ya que el material exterior solidifica antes de que las inestabilidades varicosas tengan tiempo de desarrollarse.

10

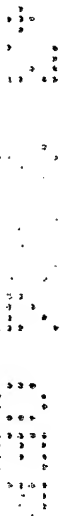
15

20

25

30

35



Reivindicaciones

1. Método para producir nanotubos y nano-fibras compuestas con estructura núcleo-cáscara, a partir de chorros coaxiales, que consiste en forzar un primer líquido a través de un primer tubo capilar electrificado para formar un cono de Taylor a la salida de dicho tubo capilar, desde cuyo vértice se emite un delgadísimo chorro de líquido cuyo caudal varía entre 0.1 y 10000 microlitros/hora y en forzar un segundo líquido, inmiscible o pobremente miscible con el primer líquido, a través de un segundo tubo capilar, donde este segundo tubo capilar esta situado en el interior del primer tubo capilar y aproximadamente concéntrico con él, de manera que al fluir el segundo líquido se forme un menisco, anclado a la salida del segundo tubo capilar, en el interior del cono de Taylor formado por el primer líquido, de forma que un chorro del segundo líquido cuyo caudal varía entre 0.1 y 10000 microlitros/hora se emite desde la punta del menisco cónico del segundo líquido y de forma que el chorro del segundo líquido fluye simultáneamente y por el interior del extremadamente delgado chorro del primer líquido, formando ambos un extremadamente delgado chorro compuesto en el que ambos líquidos fluyen coaxialmente; De forma que el segundo tubo capilar puede estar a un potencial eléctrico igual o diferente al del primer tubo capilar y la diferencia de potencial máxima entre uno de los dos capilares y el electrodo de tierra varía entre 1V y 100 kV; De forma que los meniscos compuestos y el chorro pueden formarse en una atmósfera dieléctrica, en un baño de líquido dieléctrico, o en vacío; Tal que el chorro compuesto consiste en un núcleo interior formado por el segundo líquido y una capa externa o recubrimiento formado por el primer líquido, y tal que el diámetro exterior del chorro compuesto tiene un diámetro comprendido entre 300 micras y 5 nanómetros. Tal que el primer líquido (el que fluye por el exterior) es susceptible de sufrir una transformación de fase de líquido a sólido, de forma que el tiempo de cambio de fase (solidificación) del primer líquido sea comparable o menor que el tiempo de residencia del primer fluido en el chorro coaxial.
2. El método de la reivindicación 1, tal que el primer líquido es un polímero, o contiene mezclas de polímeros, capaz (capaces) de solidificar bajo una excitación apropiada, de forma que el tiempo de solidificación del primer

líquido es comparable o menor que el tiempo de residencia del primer fluido en el chorro coaxial.

- 5 3. El método de la reivindicación 1, tal que el primer líquido es una formulación que contiene precursores capaces de gelar (formulaciones sol-gel), de forma que el tiempo de solidificación del primer líquido es comparable o menor que el tiempo de residencia del primer fluido en el chorro coaxial.
- 10 4. Los métodos reivindicados en 2, y 3, de modo que la solidificación del primer líquido produce fibras compuestas con estructura núcleo-cáscara, tal que el núcleo está formado por el segundo líquido.
- 15 5. El método de las reivindicaciones 1 a 4, de forma que el diámetro de las fibras compuestas varía entre 300 micras y 5 nanómetros.
6. El método de la reivindicación 5, de forma que la longitud de las fibras compuestas varía entre 1 y 1000 veces el diámetro de las mismas.
- 20 7. El método de las reivindicaciones 1 a 6, de forma que la longitud de las fibras compuestas sea mayor de 1000 veces el diámetro de las mismas.
- 25 8. El método de las reivindicaciones 1 a 6, de forma que el espesor de la pared sólida de las fibras compuestas varíe entre un 99% y un 1% del diámetro de las mismas, preferiblemente entre un 75% y un 15% del diámetro de las mismas.
- 30 9. Los tubos sólidos resultantes de extraer el segundo líquido del interior de las fibras compuestas fabricadas según 1 a 6 y sujetas a las reivindicaciones 7, 8.
- 35 10. Los métodos reivindicados en 2, y 3, de modo que la solidificación del primer líquido produce fibras compuestas con estructura núcleo-cáscara, tal que el núcleo está formado por el segundo líquido y éste solidifique en tiempos del orden del tiempo de solidificación del primer líquido; esto es fibras coaxiales.

11. El método de las reivindicaciones 1 a 3 y 10, de forma que el diámetro de las fibras coaxiales varíe entre 300 micras y 5 nanómetros.
- 5 12. El método de la reivindicación 11, de forma que la longitud de las fibras compuestas varíe entre 1 y 1000 veces el diámetro de las mismas.
- 10 13. El método de las reivindicaciones 1 a 6, de forma que el espesor de la pared sólida de las fibras compuestas varíe entre un 99% y un 1% del diámetro de las mismas, preferiblemente entre un 75% y un 15% del diámetro de las mismas.

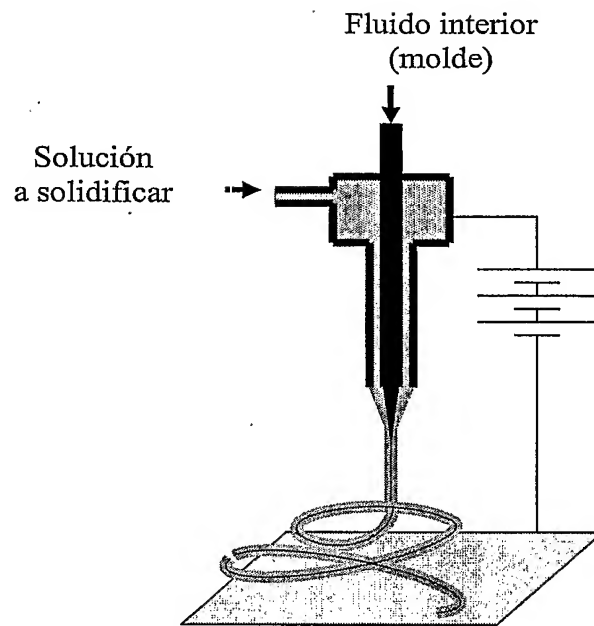


Figura 1

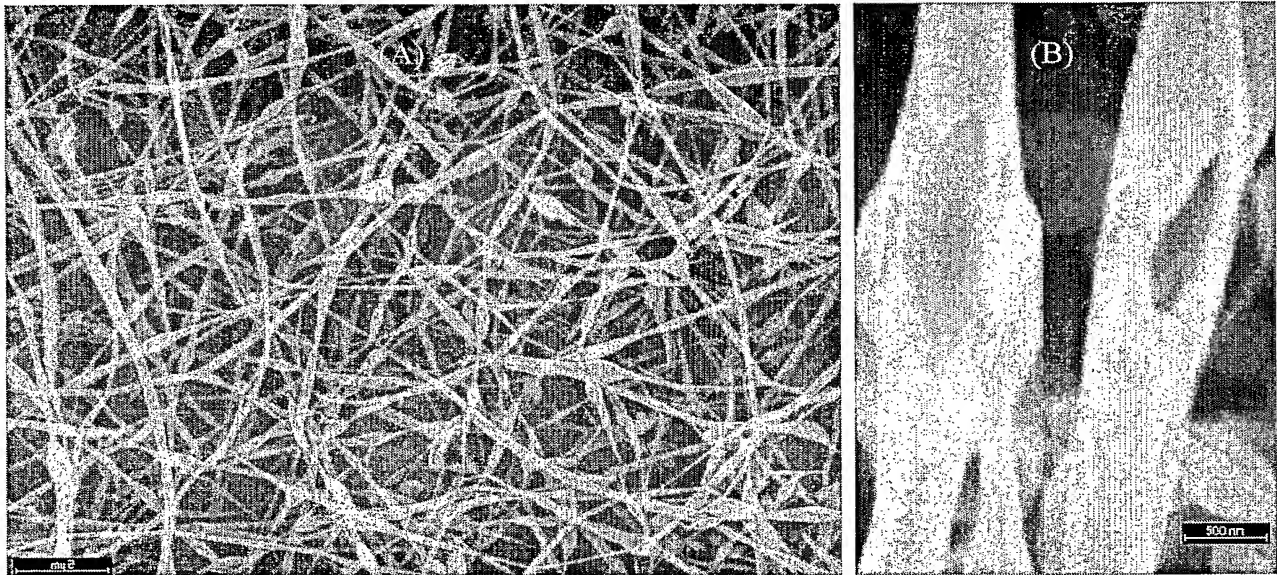


Figura 2

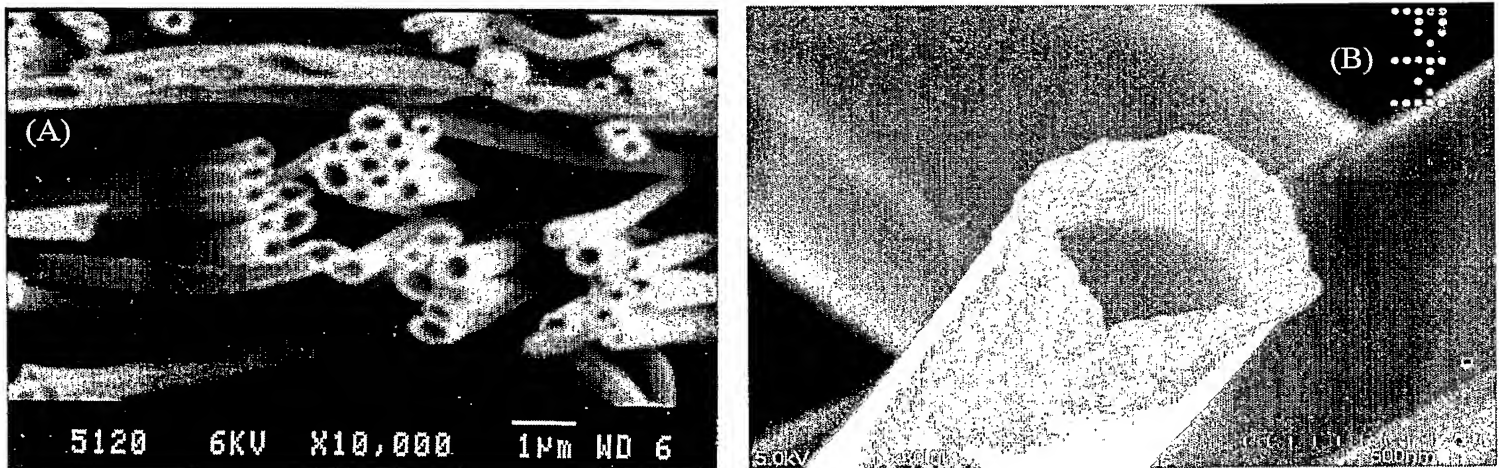


Figura 3